

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **81102316.7**

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 25 D 3/48**  
**C 25 D 3/62**

22 Anmeldetag: **27.03.81**

30 Priorität: **03.04.80 DE 3012999**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**14.10.81 Patentblatt 81/41**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT CH FR GB IT LI NL**

71 Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**  
**Weissfrauenstrasse 9**  
**D-6000 Frankfurt am Main 19(DE)**

72 Erfinder: **Zilske, Wolfgang, Dipl.Chem.**  
**Ernst-Reuter-Strasse 26**  
**D-6450 Hanau 9(DE)**

72 Erfinder: **Kuhn, Werner, Chem. Ing.**  
**In der Gartel 35**  
**D-6458 Rodenbach 1(DE)**

54 **Galvanisches Bad zur Abscheidung von Gold- und Goldlegierungsüberzügen.**

57 In der Elektrotechnik werden saure Goldlegierungsbäder benötigt, die glänzende, duktile Überzüge ergeben, bei hohen Stromdichten arbeiten und wenig nichtmetallische Verunreinigungen enthalten. Das erreicht man mit einem Bad auf der Basis von Kaliumcyanoaurat (III) und einer Säure, wobei das Bad mindestens eines der Legierungsmetalle Kobalt, Nickel, Indium, Zinn, Zink oder Cadmium in Form wasserlöslicher Salze zusammen mit einem Amin, einer Aminocarbonsäure oder Phosphonsäure enthält und einen pH-Wert von weniger als 3 aufweist.

**EP 0 037 535 A2**

1

5

D e g u s s a Aktiengesellschaft  
10 6000 Frankfurt am Main, Weißfrauenstr. 9

15

20 Galvanisches Bad zur Abscheidung von Gold- und  
Goldlegierungsüberzügen

25 Die Erfindung betrifft ein Goldbad zur galvanischen  
Abscheidung hochglänzender und duktiler Goldlegierungs-  
überzüge auf der Basis von Kaliumcyanoaurat(III) und  
einer Säure. In der Elektrotechnik wird der überwiegen-  
de Teil der Goldüberzüge heute aus schwach sauren  
30 Elektrolyten abgeschieden, die im pH-Bereich von 3,5 -  
5 arbeiten. Sie enthalten das Gold in Form von Kalium-  
dicyanoaurat(I),  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  und als Puffer Salze von  
schwachen anorganischen oder organischen Säuren wie  
Phosphate, Citrate oder Phosphonate. Durch Zusätze von  
35 Metallsalzen, vor allem des Nickels, Kobalts oder

1 Indiums, werden die Eigenschaften der abgeschiedenen  
Schichten stark beeinflußt. Man erhält aus diesen Bädern unter Bedingungen, bei denen 0,2 - 0,5 % Ni oder  
5 Co mitabgeschieden werden, Überzüge, die glänzend sind,  
eine Härte von 150 - 180 HV haben und eine gute Beständigkeit gegen mechanischen Abrieb aufweisen. Ab etwa  
5  $\mu\text{m}$  sind diese Überzüge praktisch porenfrei. Sie zeichnen sich durch gute elektrische Leitfähigkeit und niedrigen Kontaktwiderstand aus.

10 Die Überzüge aus diesen Bädern weisen allerdings auch erhebliche Nachteile auf. Ihre Duktilität ist gering. Bei leichter mechanischer Verformung bilden sich Risse. Sie enthalten relativ viel (ca. 1%) nichtmetallische  
15 Verunreinigungen, die vermutlich zu Funktionsstörungen bei elektrischen Schwachstromkontakten führen. Vermutlich auch auf Grund dieser Verunreinigungen bleibt bei thermischer Belastung der Kontaktwiderstand nicht  
20 konstant und beeinträchtigt die Funktion elektrischer Geräte.

Der Gehalt des Legierungsmetalls im Überzug ist stark von der Stromdichte und dem pH-Wert abhängig, so daß die Arbeitsbedingungen in engen Grenzen gehalten werden  
25 müssen, um Überzüge mit gleichbleibender Qualität zu erhalten. Die mittlere Stromdichte ist auf etwa  $1 \text{ A/dm}^2$  begrenzt, die Badtemperatur darf nicht höher als  $40^\circ \text{ C}$  sein, und bei den meisten Bädern muß der pH-Wert zwischen 3,5 und 4 gehalten werden. Bei pH 4 sind die  
30 Schichten oft nur noch milchig-glänzend oder schon matt. Bei pH-Werten unter 3,5 kann nicht gearbeitet werden, da das  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  bei pH 3 unter Ausscheidung von Goldcyanid,  $\text{AuCN}$ , zerfällt. Trotzdem wurde versucht, solche Bäder bei pH-Werten unter 3 zu benutzen  
35 (z. B. DE-AS 1 262 723, US-PS 29 78 390), die Ergebnisse waren jedoch nicht befriedigend.

1 Es wurde auch versucht, mit Bädern im sauren Bereich  
zu arbeiten, die den Komplex des dreiwertigen Goldes  
mit Kaliumcyanid, das Kaliumtetracyanoaurat(III),  
K<sub>4</sub>Au(CN)<sub>4</sub> enthalten.

5

In der US-PS 3 598 706 wird ein Verfahren zur Herstel-  
lung der Tetracyanogold(III)-säure und ein Bad auf  
dieser Basis beschrieben. In der US-PS 4 168 214 wird  
ein Bad zur Vorvergoldung von Edelstahl beschrieben,  
10 wobei der Tetracyanogold(III)-Komplex durch Umsetzung  
von Gold(III)-chlorid mit Kaliumcyanid im Bad entsteht  
und ein pH-Wert zwischen 0,1 und 1,5 eingestellt wird.

Diese bekannten Bäder können auch zusätzlich Legierungs-  
15 metalle enthalten. Ein reines Legierungsbad zur Ab-  
scheidung von Gold-Zinn-Überzügen auf der Basis von  
K<sub>4</sub>Au(CN)<sub>4</sub> im salzsauren Medium wird in der DE-OS 2 658 003  
beansprucht.

20 Bäder, in denen das Gold dreiwertig vorliegt, haben ge-  
genüber den Bädern auf der Basis von einwertigen Gold-  
salzen den Nachteil, daß auf Grund der Wertigkeitsun-  
terschiede bei gleichen Stromdichten und Zeiten nur ein  
Drittel der Goldmenge abgeschieden wird. Dieser Nach-  
25 teil kann nur durch Anwendung entsprechend hoher Strom-  
dichten ausgeglichen werden. Das ist aber bei den bis-  
her bekannten Bädern nicht möglich, da dann die abge-  
schiedenen Schichten matt und rauh werden, so daß  
dickere Überzüge wirtschaftlich nicht herstellbar sind.  
30 Ein weiterer wesentlicher Nachteil ist der hohe Chlorid-  
gehalt in diesen Bädern, wodurch eine unangenehme Chlor-  
entwicklung an der Anode auftritt. Enthalten die Bäder  
noch zusätzlich Salzsäure, so treten außerdem noch Kor-  
rosionsprobleme an den Anlagen auf.

35

1 Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein  
Goldbad zur galvanischen Abscheidung von Goldlegierungs-  
überzügen auf der Basis von Kaliumcyanoaurat(III) und  
einer Säure zu finden, die hochglänzend und duktil auch  
5 bei hohen Stromdichten sind und bei denen keine Chlor-  
entwicklung auftritt.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst,  
daß das Bad mindestens eines der Legierungsmetalle  
10 Kobalt, Nickel, Indium, Zinn, Zink oder Cadmium in Form  
wasserlöslicher Salze zusammen mit einem Amin, einer  
Aminocarbonsäure oder Phosphonsäure enthält und einen  
pH-Wert von weniger als 3 aufweist. Besonders vorteil-  
haft ist ein pH-Bereich von 0,4 bis 2,5.

15 Bewährt haben sich Bäder, die 1 - 20 g/l Gold in Form  
von Kaliumcyanoaurat(III), 10 - 200 g/l Schwefelsäure,  
Phosphorsäure und/oder Citronensäure, 0,1 - 20 g/l  
mindestens eines der Legierungsmetalle Kobalt, Nickel,  
20 Indium, Zink, Zinn oder Cadmium in Form wasserlös-  
licher Salze und 1 - 100 g/l eines Amins, einer Amino-  
carbonsäure oder einer Phosphonsäure enthalten, die  
mit dem Legierungsmetall einen Komplex zu bilden ver-  
mögen. Vorteilhaft ist außerdem die Zugabe von Salzen  
25 der verwendeten Säuren, wie beispielsweise Kaliumdi-  
hydrogenphosphat, Kaliumhydrogensulfat oder Kalium-  
citrat. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen  
von 40 bis 60<sup>0</sup> C und Stromdichten von 0,1 - 20 A/dm<sup>2</sup>.

30 Es wurde überraschenderweise gefunden, daß aus sauren  
Elektrolyten auf der Basis des Tetracyanoaurat(III)-  
Komplexes glänzende Goldschichten über einen weiten  
Stromdichtebereich abgeschieden werden können, wenn  
die Bäder Legierungsmetalle und gleichzeitig geeignete  
35 Komplexbildner enthalten. Legierungsmetalle können Co,

1 Ni, In, Sn, Zn oder Cd sein. Geeignete Komplexbildner  
sind Amine, Aminocarbonsäuren oder Phosphonsäuren.  
Werden die Legierungsmetalle nur in Form einfacher  
5 Salze, wie in den bisher bekannten Bädern, zugegeben,  
so ist die Metallverteilung im Überzug ungleichmäßig,  
da im allgemeinen die Menge des mitabgeschiedenen Le-  
gierungsmetalls stark von der Stromdichte abhängt.  
Überraschend zeigte sich nun, daß bei Verwendung der  
genannten Komplexbildner die Mitabscheidung praktisch  
10 unabhängig von der Stromdichte wird, so daß bei opti-  
maler Wahl von Goldgehalt, pH-Wert und Badtemperatur  
die Überzüge einen konstanten Legierungsmetallgehalt  
aufweisen. In anderen bekannten Bädern ist diese Un-  
abhängigkeit im allgemeinen nicht gegeben.

15  
Dadurch wird die Anwendung hoher Stromdichten möglich  
und somit können Abscheidungsraten erreicht werden,  
wie sie bei den bekannten schwach sauren Goldbädern  
im pH-Bereich zwischen 3,5 und 5 üblich sind.

20  
Die Verwendung der genannten Komplexbildner in galva-  
nischen Bädern ist an sich bekannt, jedoch war nicht  
zu erwarten, daß diese Substanzen unter den gegebenen  
Bedingungen die Mitabscheidung der Legierungsmetalle  
25 so stark steuern, da die Stabilität der Komplexe mit  
den genannten Metallen bei pH-Werten unter 3 normaler-  
weise gering ist.

30  
Besondere Vorteile weisen die Eigenschaften der abge-  
schiedenen Schichten aus dem erfindungsgemäßen Bad im  
Vergleich zu den Überzügen aus den sogenannten schwach  
sauren Goldbädern auf. Die Schichten sind nicht nur  
hart und verschleißfest, sondern auch sehr duktil. Sie  
können bereits in dünner Schicht porenarm abgeschieden  
35 werden. Der Kontaktwiderstand ist niedrig und bleibt

1 auch bei Wärmelagerung konstant. Der Gehalt an nicht-  
metallischen Verunreinigungen ist sehr gering.

Bäder gemäß der Erfindung enthalten:

- 5
- 1 - 20 g/l Gold als  $\text{KAu}(\text{CN})_4$
- 10 - 200 g/l Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Ge-  
mische davon, Citronensäure, Phosphate,  
10 Sulfate
- 0,1 - 20 g/l eines Legierungsmetalls, das Co, Ni, In,  
Sn, Zn, Cd sein kann
- 15 1 - 100 g/l eines Amins, einer Aminocarbon- oder  
Phosphonsäure.

Das  $\text{KAu}(\text{CN})_4$  wird auf bekannte Weise durch Umsetzung  
von  $\text{AuCl}_3$  mit K CN hergestellt und aus der Mutterlauge  
20 kristallisiert. Dabei erhält man ein Salz, das nur  
noch wenig Chlorid enthält. Die Menge der im Bad ent-  
haltenen Säure ist nicht kritisch. Bei höheren Gehalten  
wird eine bessere Leitfähigkeit erreicht. Ein Teil der  
Phosphorsäure kann auch als  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  zugegeben werden,  
25 wenn durch die Säure allein zu niedrige pH-Werte er-  
reicht würden. Für die Gruppen der geeigneten Komplex-  
bildner werden nachfolgend beispielhaft eine Reihe von  
Verbindungen genannt:

- 30 Amine:
- Äthylendiamin  
Tetraäthylenpentamin  
Triäthylamin  
Diäthylentriamin  
35 Triäthylentetramin

- 7 -

## 1 Aminocarbonsäuren:

Nitrilotriessigsäure

Äthylendiamintetraessigsäure

1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure

## 5 Bis-2-Aminoäthyläthertetraessigsäure

Diäthylentriaminpentaessigsäure

## Phosphonsäuren:

## 10 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure

Aminotrimethylenphosphonsäure

Äthylendiamintetramethylphosphonsäure

Das erfindungsgemäße Bad wird vorteilhafterweise im  
15 pH-Bereich von 0,4 - 2,5 angewendet. Sowohl wesentlich  
niedrigere als auch wesentlich höhere pH-Werte führen  
zur Zersetzung des Goldkomplexes unter Abscheidung von  
unlöslichem Gold(I)-cyanid. Vorzugsweise wird das Bad  
bei pH-Werten zwischen 0,6 und 2,0 betrieben. Das Bad  
20 kann bei Raumtemperatur benutzt werden, doch sind hö-  
here Temperaturen bis 60° C zur Erhöhung der Abschei-  
dungsrate vorteilhaft. Der anwendbare Stromdichtebereich  
ist außerordentlich breit. Es werden glänzende Schich-  
ten vor allem bei Stromdichten von 0,2 bis mindestens  
25 10 A/dm<sup>2</sup> erzielt.

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele  
näher erläutert werden.

30

35

- 8 -

1 Beispiel 1

Ein Bad wird durch Auflösen folgender Bestandteile hergestellt:

5

75 g Phosphorsäure 85 %ig werden in 500 ml destilliertem Wasser verdünnt. Dann werden 50 ml einer Kobalt-Komplex-Lösung und 3,5 g  $\text{KAu}(\text{CN})_4$  gelöst in Wasser, zugegeben. Das Bad wird mit Wasser auf ca. 900 ml aufgefüllt, der pH-Wert mit Kalilauge auf 1,5 eingestellt

10

und zum Schluß wird mit Wasser auf 1 Liter ergänzt.

Das Bad wird auf  $25^\circ \text{C}$  erwärmt. Auf einer Kathode aus Kupferblech wird bei einer Stromdichte von  $2 \text{ A/dm}^2$  in 20 min eine hellgelbe, glänzende Goldschicht von  $1,2 \mu\text{m}$

15

Dicke abgeschieden.

Nun wird der Goldgehalt auf  $8 \text{ g/l}$  erhöht, das Bad auf  $50^\circ \text{C}$  erwärmt und die Abscheidung bei einer Stromdichte von  $8 \text{ A/dm}^2$  wiederholt. Es werden nun in 10 min  $3 \mu\text{m}$

20

Gold abgeschieden. Der Überzug ist ebenfalls hellgelb und glänzend. In beiden Schichten wird ca. 0,5 % Kobalt nachgewiesen. Von der zweiten Probe wird die Kupferunterlage mit 3 : 1 verdünnter Salpetersäure aufgelöst. Es wird eine duktile Goldfolie erhalten, die auch

25

beim Knicken nicht bricht. Die beim Ansatz des Bades verwendete Kobalt-Komplex-Lösung wird wie folgt hergestellt: 47,8 g  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 10 g Co, werden unter Erwärmen in ca. 600 ml Wasser gelöst,

30

222 ml 1-Hydroxyäthan-1, 1-diphosphonsäure 60 % zugesetzt und auf 1 Liter aufgefüllt.

35

1 Beispiel 2

Entsprechend Beispiel 1 wird ein Bad aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

5

26,3 ml  $H_3PO_4$  85 %

13,6 ml  $H_2SO_4$  96 %

50 ml Kobalt-Komplex-Lösung (wie im Beispiel 1)

10

Das Bad wird wiederum auf 1 Liter aufgefüllt. Es werden 1,73 g  $KAu(CN)_4$  (1 g Au) zugesetzt und der pH-Wert wird mit Schwefelsäure auf 0,6 eingestellt.

15

Auf einer Kathode aus 18Cr 8Ni-Stahl wird in 5 min bei einer Stromdichte von  $2 \text{ A/dm}^2$  eine haftfeste Goldschicht von  $0,2 \mu\text{m}$  abgeschieden.

20

Beispiel 3

Ein Liter Bad wird durch Auflösen folgender Bestandteile in Wasser hergestellt:

25

25 g  $KH_2PO_4$

60 g  $H_3PO_4$  85 %

4,2 g  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$

13,8 g  $KAu(CN)_4$  (8 g/l Au)

30

10 g Äthylendiamin

35

Der pH-Wert wird auf 2,0 eingestellt und das Bad auf  $40^\circ \text{C}$  erwärmt. Bei einer Stromdichte von  $5 \text{ A/dm}^2$  wird in 10 min eine  $2,5 \mu\text{m}$  dicke glänzende Goldschicht auf einem Kupferblech abgeschieden. Im Gold sind 0,4 % Ni enthalten.

1 Beispiel 4

Es werden Abscheidungen aus einem Bad vorgenommen, das folgende Bestandteile enthält:

5	90	g/l $H_3PO_4$	85 %
	10	g/l $H_2SO_4$	96 %
	6	g/l $In_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$	
10	8,6	g/l $KAu(CN)_4$	(5 g/l Au)
	9	g/l Äthylendiamintetraessigsäure	

Der pH-Wert des Bades wird auf 1,8 eingestellt. Bei einer Stromdichte von  $9 A/dm^2$  und  $50^\circ C$  Badtemperatur wird in 10 min auf einem vernickelten Kupferblech eine glänzende, hellgelbe Goldschicht von  $2 \mu m$  Dicke abgeschieden.

20

25

30

PAT/Dr.Br-ka  
26.03.1981

35

1

80 153 GV

5

D e g u s s a Aktiengesellschaft  
6000 Frankfurt am Main, Weißfrauenstr. 9

10

Patentansprüche

15

Galvanisches Bad zur Abscheidung von Gold- und  
Goldlegierungsüberzügen

20

- 25 1. Goldbad zur galvanischen Abscheidung hochglänzender  
und duktiler Goldlegierungsüberzüge auf der Basis  
von Kaliumcyanoaurat (III) und einer Säure, dadurch  
gekennzeichnet, daß das Bad mindestens eines der  
Legierungsmetalle Kobalt, Nickel, Indium, Zinn, Zink  
30 oder Cadmium in Form wasserlöslicher Salze zusammen  
mit einem Amin, einer Aminocarbonsäure oder Phosphon-  
säure enthält und einen pH-Wert von weniger als 3  
aufweist.
- 35 2. Goldbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
das Bad einen pH-Wert zwischen 0,4 und 2,5 aufweist.

- 1 3. Goldbad nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Bad 1 - 20 g/l Gold in Form von Kalium-  
cyanoaurat (III) enthält.
- 5 4. Goldbad nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Bad 20 - 200 g/l Schwefelsäure, Phosphor-  
säure, Citronensäure oder Gemische davon enthält.
- 10 5. Goldbad nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Bad neben den Säuren deren Salze, wie Ka-  
liumdihydrogenphosphat, Kaliumhydrogensulfat oder  
Kaliumcitrat enthält.
- 15 6. Goldbad nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Bad 0,1 - 20 g/l mindestens eines der Le-  
gierungsmetalle Kobalt, Nickel, Indium, Zinn, Zink  
oder Cadmium in Form wasserlöslicher Salze enthält.
- 20 7. Goldbad nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Bad 1 - 100 g eines Amins, einer Amino-  
carbonsäure oder Phosphonsäure enthält, die mit  
dem Legierungsmetall einen Komplex zu bilden ver-  
mögen.
- 25 8. Goldbad nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeich-  
net, daß das Bad bei Temperaturen von 40 - 60° C  
betrieben wird.
- 30 9. Goldbad nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeich-  
net, daß das Bad bei Stromdichten von 0,1 - 20 A/dm<sup>2</sup>  
arbeitet.
- 35